

5 **Mischsystem zur Herstellung wasserverdünbarer Überzugsmittel**

- Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Mischsystem zur Herstellung von wasserverdünnbaren Überzugsmitteln mit genau festgelegter Tönung aus verschiedenen Basisfarben. Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem
10 ein Verfahren zur Herstellung dieser Überzugsmittel mit genau festgelegter Tönung, bei dem verschiedene Basisfarben getrennt gelagert und erst kurz vor der Applikation zu dem Überzugsmittel in dem gewünschten Farnton gemischt werden.
- 15 Ferner betrifft die vorliegende Erfindung noch die Verwendung des Mischsystems zur Herstellung von Wasserbasislacken für die Beschichtung von Automobilkarossen und/oder Kunststoffteilen sowie zur Herstellung von wäßrigen Überzugsmitteln für die Reparatlackierung.
- 20 Übliche Verfahren zur Ausbesserung von Schadstellen an einer gegebenenfalls mehrschichtigen Lackierung beinhalten die sorgfältige Reinigung und Schleifen, ggf. Spachteln und Füllern an der Schadstelle. Danach wird die Schadstelle ggf. nach einer weiteren Vorbehandlung üblicherweise deckend und auslaufend in die angrenzenden Bereiche hinein
25 mit Effektlacken, wie z.B. Metallicbasislacken, oder mit Unilacken gespritzt. Nach Antrocknung des so hergestellten Überzuges werden der Überzug und die angrenzenden Teile mit einem Klarlack überspritzt und nach einer ggf. notwendigen Abluftzeit wird der Klarlacküberzug gemeinsam mit den vorher aufgebrachten Schichten vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 50 und
30 100 °C getrocknet.
Als Effekt-Lacke und/oder im Zweischichtverfahren aufgebrachte Unilacke für das Ausbessern von Schadstellen werden üblicherweise festkörperarme

- 5 Lacke verwendet, die neben Bindemitteln farb- und/oder effektgebende Pigmente und einen hohen Anteil organischer Lösemittelgemische enthalten.

Diese Lacke werden entweder vom Lackhersteller im gewünschten Farbton
10 geliefert, oder der Farbton wird vor der Applikation aus einem Mischsystem mehrerer Basisfarben hergestellt. Diese Herstellung aus einem Mischsystem hat den Vorteil, daß nicht jeder Farbton einzeln hergestellt und bevorratet werden muß und daß somit Produktions-, Distributions- und Lagerhaltungskosten gesenkt werden können. In beiden Fällen ist es
15 notwendig, daß die gelieferten Lacke eine ausreichende Lagerstabilität (mindestens 12 Monate) aufweisen. Für ein Mischsystem hat außerdem die Farbtongenauigkeit der Basisfarben eine große Bedeutung.

Während im Bereich der Serienlackierung zunehmend wasserverdünnbare
20 Basislacke eingesetzt werden, werden im Bereich der Autoreparaturlackierung noch konventionelle, d.h. lösemittelhaltige, Basislacke eingesetzt. Diese bisher für die Reparaturlackierung verwendeten festkörperarmen Basislacke haben eine von den bisher für die Serienlackierung verwendeten wasserverdünnbaren Basislacken deutlich
25 verschiedene Zusammensetzung. So erfolgt beispielsweise die Rheologiesteuerung bei den konventionellen Systemen zum größten Teil über die Verdunstungsgeschwindigkeit der organischen Lösemittel (Festkörperanstieg zwischen Applikationsgerät und zu lackierendem Objekt), während bei den wäßrigen Systemen die Rheologiesteuerung durch externe
30 Verdickungsmittel oder durch entsprechende Modifikationen im Bindemittel erfolgt. Für den Übergang von konventionellen zu wasserverdünnbaren Systemen ist daher ein bloßer Austausch der verwendeten Bindemittel gegen wasserverdünnbare Bindemittel nicht ausreichend.

- 5 Auch der Einsatz der im Bereich der Serienlackierung verwendeten wasserverdünnbaren Systeme im Bereich der Reparatlackierung ist aufgrund der unterschiedlichen Anforderungen an die Systeme in beiden Bereichen zur Zeit nicht möglch. Die für die Serienlackierung (Fahrzeugerstlackierung) verwendeten wasserverdünnbaren
- 10 Metallic-Basislacke weisen nämlich keine für den Bereich der Reparatlackierung ausreichende Lagerstabilität auf, da bei diesen wasserverdünnbaren Lacken Probleme bei der Gasungsstabilität (H_2 -Bildung durch Reaktion von Wasser mit der Aluminiumbronze) und/oder Effektstabilität auftreten. Beides beeinträchtigt nachhaltig den Farbton bzw.
- 15 die Aufsichtshelligkeit der resultierenden Beschichtungen. Daher sind diese Systeme in der Reparatlackierung nicht zum Einsatz gekommen.

Aber nicht nur Effektpigmente enthaltende wasserverdünnbare Lacke zeigen Probleme hinsichtlich der Lagerstabilität. Auch fargebende Pigmente

20 können durch längere Einwirkung von Wasser, z. B. in alkalischem Medium, angegriffen werden. Um keiner zu großen Einschränkung bei der Auswahl der handelsüblichen Pigmente zu unterliegen, besteht auch ein Bedarf für die Formulierung von lagerstabilen Basisfarben mit diesen fargebenden Pigmenten.

25 Aus wirtschaftlichen Gründen, zur Verbesserung der Arbeitssicherheit (Brandschutz) und zur Verringerung der Umweltbelastung beim Trocknen der Lackfilme ist man auch im Bereich der Reparatlackierung bemüht, organische Lösemittel in den Überzugsmitteln so weit wie möglich zu

30 reduzieren. Die mangelnde Lagerstabilität der bekannten wasserverdünnbaren Basislacke verhinderte jedoch bisher den Aufbau eines oben beschriebenen Mischsystems aus derartigen wasserverdünnbaren Basislacken.

5 Aus der EP-A-320 552 ist nun ein Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen Überzugs bekannt, bei dem auf das mit einem Füller versehene Substrat zunächst eine wäßrige, bevorzugt Metallicpigmente enthaltende Überzugszusammensetzung aufgebracht und getrocknet wird, ehe ein üblicher Wasserbasislack und anschließend ein Klarlack aufgebracht
10 werden. Durch die Applikation der wäßrigen Überzugszusammensetzung vor der Basecoat/Clearcoat-Beschichtung soll eine Verbesserung des Metalliceffektes, insbesondere der Aufsichtshelligkeit, erreicht werden.
Dieses in der EP-A-320 552 beschriebene Verfahren ist hauptsächlich für die
15 Herstellung einer Erstlackierung geeignet, jedoch wird in der Beschreibung auch auf die Möglichkeit hingewiesen, dieses Verfahren im Bereich der Reparatlackierung einzusetzen.

Die in dem Verfahren der EP-A 320 552 eingesetzten wäßrigen Überzugszusammensetzung werden durch Einarbeiten einer
20 Aluminiumpigmentpaste in wäßrige Mischlacke hergestellt. Die verwendete Aluminiumpaste stellt dabei eine Anteigung von Aluminium-Bronze in organischen Lösemitteln und einem Emulgator dar. Diese Aluminiumpaste setzt aber schon innerhalb weniger Stunden ab und führt so zu Bodensatz. Dies wiederum führt aber regelmäßig zu Farbtonabweichungen. Diese
25 abgesetzte Paste ist nur bedingt mit geeigneten Rühraggregaten aufrührbar. Außerdem stehen Lackierern in der Regel derartige Rühraggregate nicht zur Verfügung. Derartige Aluminiumpasten sind daher für den Aufbau von Mischsystemen für die Reparatlackierung nicht geeignet.
30 Auch die nach Einarbeitung der Aluminiumpaste in die wäßrigen Mischlacke erhaltenen wäßrigen Überzugszusammensetzungen zeigen eine unzureichende Lagerstabilität, die nicht den Anforderungen der Lackierer genügt.

5 Weiterhin sind aus der EP-A-195 931 und der EP-A-297 576 wäßrige Überzugsmittel für die Herstellung eines Mehrschichtüberzuges im Bereich der Serienlackierung bekannt. Die Herstellung der wäßrigen Überzugsmittel erfolgt durch Einarbeitung einer Pigmentpaste in die wäßrige Bindemitteldispersion. Die Pigmentpaste wird dabei durch Anreiben der
10 entsprechenden Pigmente mit möglichst geringen Mengen eines Anreibeharzes sowie ggf. mit organischen Lösemitteln und ggf. mit Wasser hergestellt. Der Aufbau eines Mischsystems für den Bereich der Reparaturlackierung und die hierfür erforderlichen Maßnahmen, wie zum Beispiel die getrennte Lagerung einzelner Komponenten, sind jedoch in der
15 EP-A-195 931 und der EP-A-297 576 nicht beschrieben. Die pigmentierten wäßrigen Überzugsmittel selbst sind dabei aufgrund der unzureichenden Lagerstabilität nicht für den Bereich der Reparaturlackierung geeignet.

Auch aus der EP-B-38 127 sind wäßrige Überzugsmittel für die Herstellung
20 eines Mehrschichtüberzuges im Bereich der Serienlackierung bekannt. Die Herstellung der wäßrigen Überzugsmittel erfolgt wiederum durch Einarbeiten einer Pigmentpaste in die wäßrige Bindemitteldispersion. Die Pigmentpaste wird dabei durch Anreiben der Pigmente mit einem Melaminharz sowie organischen Lösemitteln hergestellt. Der Aufbau eines Mischsystems für den
25 Bereich der Reparaturlackierung und die hierfür erforderlichen Maßnahmen sind aber wiederum nicht beschrieben. Auch diese pigmentierten wäßrigen Überzugsmittel der EP-B-38 127 sind aufgrund einer unzureichenden Lagerstabilität nicht für den Bereich der Reparaturlackierung geeignet.

30 In der EP-A-368 499 sind wasserverdünnbare, insbesondere Metallicpigmente enthaltende Beschichtungsmassen mit einer verbesserten Lagerstabilität beschrieben. Die Lagerstabilität wird dadurch erzielt, daß zunächst eine wasserfreie Bindemittellösung aus 25 bis 95 Gew.-% eines

- 5 Polyether- bzw. Polyesterpolyols, 2,5 bis 50 Gew.-% eines Aminoplastharzes und 0 bis 50 Gew.-% eines organischen Lösemittels hergestellt wird, in die die Pigmente eingearbeitet werden. Diese Bindemittellösung wird kurz vor der Applikation mit Wasser auf die jeweils gewünschte Viskosität eingestellt. In der EP-A-368 499 ist die Verwendung der wasserfreien
- 10 Bindemittellösungen in einem Mischsystem nicht beschrieben. Außerdem ist die Verwendung der Beschichtungsmassen der EP-A-368 499 unter Reparaturbedingungen nicht möglich, da der hohe Polyether/Polyester-Anteil nicht zu ausreichend wasserfesten Filmen führt. Ferner ist der erreichte metallische Effekt bei weitem nicht ausreichend für die Fahrzeugerst- oder
- 15 -reparaturlackierung.
- Schließlich ist es aus dem Zeitschriftenartikel von Hauska und Racz in Farbe und Lack, 93. Jahrgang, Heft 2, 1987, Seiten 103 bis 105 bekannt, die Lagerstabilität von wäßrigen Farbdispersionen u.a. dadurch zu verbessern, daß zur Herstellung der wäßrigen Farbdispersionen Aluminiumpasten
- 20 eingesetzt werden, die neben Aluminiumpigment ein Bindemittel enthalten, das mit dem Aluminiumpigment mischbar und vor dem Verbrauch mit Wasser verdünnbar ist. Die in diesem Zeitschriftenartikel für die Herstellung der Aluminiumpaste genannten Bindemittel eignen sich jedoch nicht für den Einsatz in wäßrigen Überzugsmittel für den Bereich der
- 25 Autoreparaturlackierung. Entsprechend wird auch bereits in dem Zeitschriftenartikel festgestellt, daß diese Methode keine industrielle Bedeutung hat. Außerdem sind auch in diesem Zeitschriftenartikel der Aufbau eines Mischsystems sowie die hierfür erforderlichen Maßnahmen nicht beschrieben.
- 30 Weiterhin werden in den EP-A-0 468 293 sowie EP-A-0 471 972 wäßrige Lacke auf Basis von verschiedenen Bausteinen beschrieben. Es ist jedoch erforderlich, daß der Effektbaustein wasserfrei ist.

5

- Die DE-A-41 10 520 beschreibt ein Mischsystem, das geeignet sein soll, wäßrige pigmentierte Beschichtungsmittel mit genau festgelegter Tönung herzustellen. Insbesondere sollen damit Wasserbasislacke hergestellt werden. Das Mischsystem besteht aus verschiedenen Basisfarben (A), die 10 weniger als 5 Gew.-% Wasser enthalten, bevorzugt wasserfrei sind und Pigmente, Lösemittel sowie wasserverdünnbare Bindemittel enthalten, und einer pigmentfreien wäßrigen Komponente (B), die insbesondere wasserverdünnbare Bindemittel und/oder Rheologieadditive enthält.
- 15 Schließlich ist aus der EP 0 608 773 ein Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Überzugsmitteln, insbesondere zur Herstellung wäßriger einkomponentiger Effekt-Basislacke mit geringem Lösemittelgehalt unter Verwendung eines Modulsystems bzw. Mischsystems oder Baukastensystems bekannt, das über lange Zeit lagerstabil ist, wobei die 20 einzelnen Module des Systems einfach miteinander vermischbar sind, um einen gewünschten Effekt zu erzielen. Hierbei wird ein Modulsystem, das ein Effektmodul mit einem hohen Wassergehalt von mindestens 20 % enthält, eingesetzt.
- 25 Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Mischsystem zur Verfügung zu stellen, das die Herstellung wasserverdünbarer Überzugsmittel mit genau festgelegter Tönung aus verschiedenen Basisfarben ermöglicht. Insbesondere sollte dieses Mischsystem die Herstellung wäßriger Überzugsmittel ermöglichen, die für 30 die Reparaturlackierung, insbesondere von Schadstellen an Automobilkarossen, geeignet sind. Dabei sollte eine hohe Farbtongenauigkeit der Basisfarben gewährleistet sein, um so die gewünschten Farbtöne ohne aufwendige Maßnahmen beim Lackierer

- 5 möglichst exakt und reproduzierbar einstellen zu können. Dies bedeutet auch, daß die für den Aufbau dieses Mischsystems verwendeten Basisfarben eine sehr gute Lagerstabilität (> 12 Monate) aufweisen müssen.
- Schließlich sollten die unter Verwendung dieses Mischsystems hergestellten wäßrigen Überzugsmittel sowohl im Falle von Effektlacken als auch im Falle
- 10 von Unifarbtönen zu Beschichtungen mit guten mechanischen Eigenschaften führen.

Dabei sollte dieses Mischsystem die Formulierung von Überzugsmitteln gewährleisten, die dieses hohe Qualitätsniveau bei einem im Vergleich zu

15 den üblicherweise hergestellten Überzugsmitteln verringerten Anteil an organischen Lösemitteln gewährleisten. Hierbei handelt es sich um ein Mischsystem zur Herstellung von wasserverdünnbaren Überzugsmitteln mit genau festgelegter Tönung aus verschiedenen Basisfarben, wobei das Mischsystem

20 A) verschiedene Basisfarben A, die Wasser enthalten,

Aa) 0,5 bis 70 Gew.-% mindestens eines farb- und/oder effektgebenden Pigments,

Ab) 10 bis 80 Gew.-% mindestens eines wasserverdünnbaren oder wasserdispergierbaren Bindemittels, das sich in Form organischer

25 Lösungen darstellen läßt, und

Ac) ein oder mehrere organische Lösemittel sowie ggf. Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten Aa) bis Ac) jeweils 100 Gew.-% beträgt und

- 30 B) mindestens eine wasserenthaltende, pigmentfreie Komponente B enthält, die mindestens ein rheologiesteuerndes Additiv sowie ggf. mindestens ein wasserverdünntbares oder wasserdispergierbares Bindemittel, und ggf. weitere Hilfs- und Zusatzstoffe enthält.

5

Diese Aufgabe wird wenigstens dadurch gelöst, daß der Wassergehalt der Komponente A 5 Gew.% und weniger als 20 Gew.% beträgt. Vorzugsweise liegt der Wassergehalt bei 6 – 19 Gew.%, höchst bevorzugt bei 8 bis 16 Gew.%.

10

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von wasserverdünnbaren Überzugsmitteln mit genau festgelegter Tönung, bei dem verschiedene Basisfarben eines Mischsystems getrennt hergestellt und gelagert werden und erst kurz vor 15 der Applikation des Überzugsmittels gemischt werden, dadurch gekennzeichnet, daß das erfindungsgemäße Mischsystem eingesetzt wird.

Schließlich betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung der Mischsysteme zur Herstellung von wäßrigen 20 Überzugsmitteln für die Reparatlackierung, insbesondere zur Herstellung von Wasserbasislacken für die Reparatlackierung, insbesondere von Auto-mobilkarossen.

Es ist überraschend und war nicht vorhersehbar, daß durch das erfindungsgemäße Mischsystem die Herstellung von wäßrigen 25 Überzugsmassen ermöglicht wird, die sich durch eine exakte und reproduzierbare Einstellung des gewünschten Farbtöns auszeichnen, ohne daß hierzu aufwendige Maßnahmen erforderlich sind. Gewährleistet wird dies durch eine hohe Farbtongenaugkeit und eine entsprechend gute Lagerstabilität der Basisfarben. Ein weiterer Vorteil ist darin zu sehen, daß 30 die erfindungsgemäß hergestellten Basisfarben einfrieren/auftauen unempfindlich sind. Weiterhin weisen die so hergestellten wäßrigen Überzugsmassen den Vorteil auf, daß sie zu Beschichtungen mit guten

5 mechanischen Eigenschaften führen. Dabei sind die Farben umweltfreundlicher als die herkömmlichen wasserfreien Systeme.

Vorteilhaft ist ferner, daß durch das erfindungsgemäße Mischsystem auch im Bereich der Reparatlackierung Überzugsmittel zur Verfügung gestellt
10 werden, die den hohen Anforderungen hinsichtlich der Qualität der Reparatlackierung gerecht werden und dazu als Lösemittel überwiegend Wasser enthalten und in denen organische Lösemittel nur noch in geringen Mengen enthalten sind. Neben wirtschaftlichen Vorteilen führt dieser reduzierte Lösemittelanteil zur Verbesserung der Arbeitssicherheit
15 (Brandschutz) und zur Verringerung der Umweltbelastung beim Trocknen der Lackfilme. Dies ist insbesondere im Bereich der Reparatlackierung von Automobilkarossen von Bedeutung, da die in diesem Bereich eingesetzten Effektlacke üblicherweise einen sehr hohen Lösemittelanteil von bis zu 90 % enthalten, um einen guten Metalleffekt zu gewährleisten.

20 Im folgenden sollen nun die einzelnen Komponenten des erfindungsgemäßen Mischsystems näher erläutert werden.

Die Komponente A des Mischsystems kann alle lacküblichen Pigmente
25 enthalten, vorausgesetzt, daß sie nicht innerhalb kurzer Zeit (Zeitspanne zwischen dem Zusammenrühren der Komponenten A und B und der Applikation der Lacke) mit Wasser reagieren und daß sie sich nicht in Wasser lösen. Die Komponente A kann dabei Effektpigmente und/oder farbgebende Pigmente auf anorganischer oder organischer Basis enthalten.
30 Um eine möglichst universelle Einsatzbreite zu gewährleisten und möglichst viele Farbtöne realisieren zu können, ist es bevorzugt, ein Mischsystem auf der Basis von nur farbgebende Pigmente enthaltenden Komponenten A und nur Effektpigmente enthaltenden Komponenten A aufzubauen.

5

Zur Herstellung der Komponente A können alle üblicherweise bei der Formulierung von wäßrigen Überzugsmitteln eingesetzten Effektpigmente eingesetzt werden.

10 Beispiele für geeignete Effektpigmente sind handelsübliche Aluminiumbronzen, die gemäß DE-OS 3636183 chromatierten Aluminiumbronzen, handelsübliche Edelstahlbronzen sowie andere übliche Metallplättchen und Metallflockenpigmente. Für die Herstellung der Komponente A sind auch nicht metallische Effektpigmente, wie zum Beispiel
15 Perlglanz- bzw. Interferenzpigmente geeignet.

Beispiele für geeignete fargebende Pigmente auf anorganischer Basis sind Titandioxid, Eisenoxide, Ruß u.ä. Beispiele für geeignete fargebende Pigmente auf organischer Basis sind Indanthrenblau, Cromophthalrot, Irgazinorange, Sicotransgelb, Heliogengrün u.ä..

20

Als Bindemittel für den Einsatz in der Komponente A sind alle wasserverdünnbaren bzw. wasserdispergierbaren Bindemittel geeignet, die üblicherweise in wäßrigen Überzugsmitteln eingesetzt werden und die sich in Form organischer Lösungen darstellen lassen. Die Wasserverdünbarkeit

25 bzw. Wasserdispergierbarkeit der Harze kann dabei auch durch Verwendung entsprechender Lösevermittler als Cosolvens bzw. Solvens eingestellt werden. Entscheidend für die Auswahl der Bindemittel ist einerseits die gute Lagerstabilität in organischer Lösung, insbesondere auch die Fähigkeit, ein Absetzen der Pigmente zu vermeiden, sowie andererseits die problemlose
30 Einarbeitbarkeit der Basisfarbe in die Komponente B bzw. die problemlose Einarbeitbarkeit der Komponente B in die Basisfarbe. Die Einarbeitbarkeit der Basisfarbe in die Komponente B bzw. die umgekehrte Einarbeitbarkeit können zwar auch durch die Verwendung von Dispergieradditiven, wie zum

- 5 Beispiel ionische oder nichtionische Tenside, gesteuert werden. Derartige Additive sollten aber in möglichst geringen Mengen eingesetzt werden, um die Wasserfestigkeit der resultierenden Beschichtungen nicht zu beeinträchtigen.
- 10 Insbesondere werden als Bindemittel für die Komponente A wasserverdünnbare bzw. wasserdispergierbare und in organischer Lösung darstellbare Polyurethanharze, Polyacrylatharze, Polyesterharze und Aminoplastharze sowie deren Mischungen eingesetzt.
- 15 Die als Bindemittel in den Basisfarben eingesetzten Polyurethanharze sind prinzipiell bekannt. Geeignet sind beispielsweise die in der Literatur für den Einsatz in Wasserbasislacken beschriebenen Polyurethanharze, sofern diese Polyurethanharze - in Abwandlung der in der jeweiligen Literatur beschriebenen Herstellung - in Form organischer Lösungen darstellbar sind.
- 20 Beispiele für geeignete Polyurethanharze sind die in den folgenden Schriften beschriebenen Harze:
EP-A-355433, DE-OS 3545618, DE-OS 3813866 sowie die noch nicht veröffentlichte deutsche Patentanmeldung DE 4005961.8.
- 25 Bezüglich näherer Einzelheiten der Herstellung der Polyurethanharze und Beispiele geeigneter Verbindungen sei daher auf diese Schriften verwiesen. Die Polyurethanharze kommen allerdings im Unterschied zu den in diesen Schriften beschriebenen Polyurethanharzen nicht als wäßrige Dispersion, sondern in einem oder mehreren organischen Lösungsmitteln gelöst zum Einsatz. Dies bedeutet, daß das Herstellverfahren der erfindungsgemäß eingesetzten Polyurethanharze gegenüber den in diesen Schriften beschriebenen Verfahren dahingehend geändert wurde, daß statt der Herstellung einer Sekundärdispersion ein Lösen der Polyurethanharze in

- 5 organischen Lösemitteln erfolgt. Bevorzugt werden wasserverdünnbare Polyurethanharze eingesetzt, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht
10 (Bestimmung: gelpermeationschromatographisch mit Polystyrol als Standard) von 1000 bis 30.000, vorzugsweise von 1500 bis 20000, sowie eine Säurezahl von 5 bis 70 mg KOH/g, vorzugsweise 10 bis 30 mg KOH/g aufweisen und durch Umsetzung, vorzugsweise Kettenverlängerung, von Isocyanatgruppen aufweisenden Präpolymeren herstellbar sind.
- 15 Die Herstellung des isocyanatgruppenhaltigen Präpolymeren kann durch Reaktion von Polyolen mit einer Hydroxylzahl von 10 bis 1800, bevorzugt 50 bis 1200 mg KOH/g, mit überschüssigen Polyisocyanaten bei Temperaturen von bis zu 150 °C, bevorzugt 50 bis 130 °C, in organischen Lösemitteln, die nicht mit Isocyanaten reagieren können, erfolgen. Das Äquivalentverhältnis
20 von NCO- zu OH-Gruppen liegt zwischen 2,0:1,0 und > 1,0:1,0, bevorzugt zwischen 1,4:1 und 1,1:1.

Die zur Herstellung des Präpolymeren eingesetzten Polyole können niedermolekular und/oder hochmolokular sein und sie können reaktionsträge
25 anionische Gruppen enthalten. Um die Härte des Polyurethans zu erhöhen, kann man niedermolekulare Polyole einsetzen. Sie haben ein Molekulargewicht von 60 bis zu etwa 400, und können aliphatische, alicyclische oder aromatische Gruppen enthalten. Es werden dabei Mengen von bis zu 30 Gew.-% der gesamten Polyol-Bestandteile, bevorzugt etwa 2
30 bis 20 Gew.-%, eingesetzt.

Um ein NCO-Präpolymeres hoher Flexibilität zu erhalten, sollte ein hoher Anteil eines überwiegend linearen Polyols mit einer bevorzugten OH-Zahl von 30 bis 150 mg KOH/g zugesetzt werden. Bis zu 97 Gew.-% des

5 gesamten Polyols können aus gesättigten und ungesättigten Polyester- und/oder Polyethern mit einer Molmasse Mn von 400 bis 5000 bestehen. Die ausgewählten Polyetherdiole sollen keine übermäßigen Mengen an Ethergruppen einbringen, weil sonst die gebildeten Polymere in Wasser anquellen.

10

Polyesterdiol werden durch Veresterung von organischen Dicarbonsäuren oder ihren Anhydriden mit organischen Diolen hergestellt oder leiten sich von einer Hydroxicarbonsäure oder einem Lacton ab. Um verzweigte Polyesterpolyole herzustellen, können in geringem Umfang Polyole oder 15 Polycarbonsäuren mit einer höheren Wertigkeit eingesetzt werden.

Als typische multifunktionelle Isocyanate werden aliphatische, cycloaliphatische und/oder aromatische Polyisocyanate mit mindestens zwei Isocyanatgruppen pro Molekül verwendet. Bevorzugt werden die Isomeren oder Isomerengemische von organischen Diisocyanaten. Aufgrund ihrer 20 guten Beständigkeit gegenüber ultraviolettem Licht ergeben (cyclo)aliphatische Diisocyanate Produkte mit geringer Vergilbungsneigung.

Die zur Bildung des Präpolymeren gebrauchte Polyisocyanat-Komponente kann auch einen Anteil höherwertiger Polyisocyanate enthalten, vorausgesetzt dadurch wird keine Gelbildung verursacht. Als Trisocyanate 25 haben sich Produkte bewährt, die durch Trimerisation oder Oligomerisation von Diisocyanaten oder durch Reaktion von Diisocyanaten mit polyfunktionellen OH- oder NH-Gruppen enthaltenden Verbindungen entstehen. Die mittlere Funktionalität kann gegebenenfalls durch Zusatz von Monoisocyanaten gesenkt werden.

30

Zur Herstellung festkörperreicher Polyurethanharzlösungen werden insbesondere Diisocyanate der allgemeinen Formel (I)

5



- eingesetzt, wobei X für einen zweiwertigen, aromatischen Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise für einen gegebenenfalls halogen-, methyl- oder methoxy-substituierten Naphtylen-, Biphenylen- oder 1,2-, 1,3- oder 1,4-Phenylenrest, besonders bevorzugt für einen 1,3-Phenylenrest und R¹ und R² für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt für einen Methylrest stehen.
- 10 Diisocyanate der Formel (I) sind bekannt (ihre Herstellung wird beispielsweise in der EP-A-101 832, US-PS-3,290,350, UP-PS-4,130,577 und US-PS-4,439,616 beschrieben) und zum Teil im Handel erhältlich (1,3-Bis(2-isocyanatoprop-2-yl)benzol wird beispielsweise von der American Cyanamid Company unter dem Handelsnamen TMXDI (META)^R verkauft).
- 15

- 20 Zusätzlich zu den Diisocyanaten der Formel (I) oder stattdessen können auch noch andere aliphatische und/oder cycloalipatische und/oder aromatische Polyisocyanate eingesetzt werden. Als Beispiele für zusätzlich einsetzbare Polyisocyanate werden Phenylendiisocyanat, Toluylendiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Bisphenylendiisocyanat, Naphtylendiisocyanat, Di-phenylimethandiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Cyclo-pentylendiisocyanat, Cyclohexylendiisocyanat, Methylcyclohexylendiisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat, Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Propylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat und Trimethylhexandiisocyanat genannt.
- 25
- 30

- 5 Polyurethane sind im allgemeinen nicht mit Wasser verträglich, wenn nicht bei ihrer Synthese spezielle Bestandteile eingebaut und/oder besondere Herstellungsschritte vorgenommen werden. So können zur Herstellung der Polyurethanharze Verbindungen verwendet werden, die zwei mit Isocyanatgruppen reagierende H-aktive Gruppen und mindestens eine
- 10 Gruppe enthalten, die die Wasserdispergierbarkeit gewährleistet (Trägergruppen). Geeignete Trägergruppen sind nicht-ionische Gruppen (z. B. Polyether), anionische Gruppen, Gemische dieser beiden Gruppen oder kationische Gruppen.

So kann eine so große Säurezahl in das Polyurethanharz eingebaut werden, 15 daß das neutralisierte Produkt stabil in Wasser zu dispergieren ist. Hierzu dienen Verbindungen, die zwei mit Isocyanatgruppen reagierende H-aktive Gruppen und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe enthalten. Geeignete, mit Isocyanatgruppen reagierende Gruppen sind insbesondere Hydroxylgruppen sowie primäre und/oder sekundäre 20 Aminogruppen. Gruppen, die zur Anionenbildung befähigt sind, sind Carboxyl-, Sulfonsäure- und/oder Phosphonsäuregruppen. Bevorzugt werden Carbonsäure- oder Carboxylatgruppen verwendet. Sie sollen so reaktionsträge sein, daß die Isocyanatgruppen des Diisocyanats vorzugsweise mit den anderen gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven 25 Gruppen des Moleküls reagieren. Es werden dazu Alkansäuren mit zwei Substituenten am α -ständigen Kohlenstoffatom eingesetzt. Der Substituent kann eine Hydroxylgruppe, eine Alkylgruppe oder eine Alkyloxygruppe sein. Diese Polyole haben wenigstens eine, im allgemeinen 1 bis 3 Carboxylgruppen im Molekül. Sie haben zwei bis etwa 25, vorzugsweise 3 bis 10 30 Kohlenstoffatome. Das Carboxylgruppen enthaltene Polyol kann 3 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-%, des gesamten Polyolbestandteiles im NCO-Präpolymeren ausmachen. Die durch die

- 5 Carboxylgruppen-Neutralisation in Salzform verfügbare Menge an ionisierbaren Carboxylgruppen beträgt im allgemeinen wenigstens 0,4 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 0,7 Gew.-%, bezogen auf den Feststoff. Die obere Grenze beträgt etwa 6 Gew.-%. Die Menge an Dihydroxialkansäuren im unneutralisierten Präpolymeren ergibt eine
10 Säurezahl von wenigstens 5, vorzugsweise wenigstens 10. Bei sehr niedrigen Säurezahlen sind i.a. weitere Maßnahmen zur Erzielung der Wasserdispergierbarkeit erforderlich. Die obere Grenze der Säurezahl liegt bei 70, vorzugsweise bei 40 mg KOH/g, bezogen auf den Feststoff.
- Die erfindungsgemäß verwendeten NCO-Präpolymeren können durch
15 gleichzeitige Umsetzung des Polyols oder Polyolgemisches mit einem Diisocyanat-Überschuß hergestellt werden. Andererseits kann die Umsetzung auch in vorgeschriebener Reihenfolge stufenweise vorgenommen werden. Beispiele sind in der DE OS 26 24 442 und der DE OS 32 10 051 beschrieben. Die Reaktionstemperatur beträgt bis zu 150
20 °C, wobei eine Temperatur im Bereich von 50 bis 130 °C bevorzugt wird.
- Die Umsetzung wird fortgesetzt, bis praktisch alle Hydroxylfunktionen umgesetzt sind.
- Das NCO-Präpolymer enthält wenigstens etwa 0,5 Gew.-% Isocyanatgruppen, vorzugsweise wenigstens 1 Gew.-%
25 NCO, bezogen auf Feststoff. Die obere Grenze liegt bei etwa 15 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 5 Gew.-%.
- Die Umsetzung kann gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, wie
30 Organozinnverbindungen und/oder tertiären Aminen durchgeführt werden. Um die Reaktionsteilnehmer in flüssigem Zustand zu halten und eine bessere Temperaturkontrolle während der Reaktion zu ermöglichen, ist der Zusatz von organischen Lösemitteln, die keinen aktiven Wasserstoff nach

5 Zerewitinoff enthalten, möglich. Die Menge an Lösemittel kann in weiten Grenzen variieren und sollte zur Bildung einer Präpolymer-Lösung mit geeigneter Viskosität ausreichen. Im allgemeinen werden 10 bis 70 Gew.-% Lösemittel, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-% Lösemittel, bezogen auf den Festkörper eingesetzt.

10

Die noch vorhandenen Isocyanatgruppen des Präpolymers werden mit einem Modifizierungsmittel umgesetzt. Diese Reaktion führt insbesondere zu einer weiteren Verknüpfung und Erhöhung des Molekulargewichts. Die Menge dieses Modifizierungsmittels wird durch seine Funktionalität und den NCO-Gehalt des Präpolymeren bestimmt. Das Äquivalentverhältnis der aktiven Wasserstoffatome im Modifizierungsmittel zu den NCO-Gruppen im Präpolymer sollte in der Regel geringer als 3:1 sein und vorzugsweise im Bereich zwischen 1:1 und 2:1 liegen.

15 20 Bevorzugt werden als Modifizierungsmittel für die Umsetzung mit dem Präpolymer Di-, besonders bevorzugt Tri- und/oder Polyole eingesetzt.

25 Es können aber auch andere Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen als Modifizierungsmittel eingesetzt werden, beispielsweise Polyamine, allerdings nur unter der Voraussetzung, daß die Umsetzung des Präpolymers mit dem Modifizierungsmittel in einem organischen Lösemittel durchführbar (kontrollierbar) ist und bei dieser Reaktion keine unerwünschten Reaktionen, wie z. B. die bei Einsatz von Polyaminen häufig beobachtete Gelierung an der Eintropfstelle des Amins, auftreten.

30 35 Als Beispiel für mindestens drei Hydroxylgruppen enthaltene Polyole seien Trimethylolpropan, Glycerin, Erythrit, Mesoerythrit, Arabit, Adonit usw. genannt. Bevorzugt wird Trimethylolpropan eingesetzt. Die Umsetzung des Präpolymeren mit den Tri- und/oder Polyolen wird vorzugsweise durch die

- 5 Stöchiometrie der eingesetzten Verbindungen so gesteuert, daß es zu Kettenverlängerungen kommt.

Die als Bindemittel für die Komponente A eingesetzten Polyacrylatharze sind ebenfalls bekannt und beispielsweise in DE-OS 3832826 beschrieben.

- 10 Geeignet sind allgemeinen wasserverdünnbare bzw. wasserdispergierbare Polyacrylatharze, die sich in Form organischer Lösungen darstellen lassen.

Als Bindemittel für die Komponente A geeignet sind auch wasserverdünnbare bzw. wasserdispergierbare und in Form organischer
15 Lösungen darstellbare Polyesterharze. Eingesetzt werden beispielsweise entsprechende handelsübliche wasserverdünnbare bzw. wasserdispergierbare Polyesterharze sowie die überlicherweise in Wasserbasislacken eingesetzten Polyesterharze.

- 20 Als Bindemittel für die Komponente A sind auch wasserverdünnbare bzw. wasserdispergierbare Aminoplastharze geeignet. Bevorzugt werden wasserverdünnbare Melaminharze eingesetzt. Es handelt sich hierbei im allgemeinen um veretherte Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte.

Die Wasserlöslichkeit der Aminoplastharze hängt - abgesehen vom
25 Kondensationsgrad, der möglichst gering sein soll- von der Veretherungskomponente ab, wobei nur die niedrigsten Glieder der Alkohol bzw. Ethylen glykolmonoetherreihe wasserlösliche Kondensate ergeben. Die größte Bedeutung haben die mit Methanol veretherten Melaminharze. Bei Verwendung von Lösungsvermittlern können auch butanolveretherte
30 Melaminharze in wässriger Phase dispergiert werden. Es besteht auch die Möglichkeit, Carboxylgruppen in das Kondensat einzufügen. Umetherungsprodukte hochveretherter Formaldehydkondensate mit

- 5 Oxycarbonsäuren sind über ihre Carboxylgruppen nach Neutralisation wasserlöslich und können in den Basisfarben enthalten sein.

Als Bindemittel können in den Basisfarben A selbstverständlich auch Mischungen der genannten Bindemittel sowie zusätzlich oder alleine andere 10 wasserverdünnbare bzw. wasserdispergierbare Bindemittel eingesetzt werden.

Bevorzugt enthalten die Basisfarben A als Bindemittel wasserverdünnbare Polyurethanharze oder wasserverdünnbare Aminoplastharze oder 15 Mischungen aus wasserverdünnbaren Polyurethanharzen und Aminoplastharzen.

Als Lösemittel enthält die Basisfarbe ein oder mehrere organische Lösemittel. Beispiele für geeignete Lösemittel sind insbesondere 20 wasserlösliche bzw. wasserverdünnbare Lösemittel, wie z.B. Alkohole, Ester, Ketone, Ketoester, Glykoletherester u.ä. Bevorzugt eingesetzt werden Alkohole und Glykolether, besonders bevorzugt Butylglykol und Butanole.

Es besteht dabei die Möglichkeit, bereits bei der Herstellung der Bindemittel 25 Lösemittel einzusetzen, die auch später als Lösemittel in der Basisfarbe verbleiben. Häufiger wird jedoch zur Herstellung der Bindemittel ein anderes Lösungsmittel eingesetzt, das nach der Herstellung der Bindemittel durch Vakuumdestillation oder Dünnschichtverdampfung schonend abdestilliert und durch ein Lösemittel ersetzt wird, das in 30 der Bindemittellösung verbleibt, die dann in der Basisfarbe eingesetzt wird. Höhersiedende Lösemittel sollten wasserlöslich sein und verbleiben in der

- 5 Polyurethanharzlösung, die in der Basisfarbe eingesetzt wird, um das Zusammenfließen der Polymerteilchen während der Filmbildung zu erleichtern.

So erfolgt beispielsweise die Herstellung der Polyurethanharzlösung in einem
10 Keton, wie z. B. Methylethylketon oder Aceton. Nach Zugabe von Buylglykol
erfolgt anschließend der Lösemittelaustausch durch destillative Entfernung
des Ketons (Methylethylketon, Aceton). Besonders bevorzugt sind als
Lösemittel für die Herstellung des Polyurethanharzes Methoxipropylacetat,
Ethoxiethylacetat und N-Methylpyrrolin, die nicht ausgetauscht werden
15 müssen (kein aktiver Wasserstoff) und in der Komponente A verbleiben
können.

Ggf. können diese Lösemittel für die Herstellung der Polyurethanharze auch
im Gemisch mit Ketonen eingesetzt werden, wobei die Ketone aber nicht in
der Basisfarbe verbleiben, sondern nach Herstellung des Polyurethanharzes
20 ausgetauscht werden.

Die Komponente A kann außerdem noch übliche Hilfs- und Zusatzstoffe
enthalten. Beispiele für derartige Additive sind Entschäumer,
Dispergierhilfsmittel, Emulgatoren, Verlaufsmittel u.a..

25 Die Herstellung der Komponente A erfolgt nach dem Fachmann bekannten
Methoden durch Mischen und ggf. Dispergieren der einzelnen Komponenten.
So
erfolgt
die Einarbeitung von farbgebenden Pigmenten üblicherweise durch Anreiben
30 (Dispergieren) der jeweiligen Pigmente mit einem oder mehreren der
obenbeschriebenen Bindemittel, die bevorzugt in Form ihrer Lösungen in
organischen Lösemitteln eingesetzt werden: Ggf. kann zum Anreiben noch
weiteres organisches Lösemittel zugesetzt werden. Das Anreiben dieser

- 5 Pigmente erfolgt mit Hilfe üblicher Vorrichtungen, wie beispielsweise Perlmühlen und Sandmühlen.

Die Einarbeitung der Effektpigmente erfolgt üblicherweise durch homogenes Mischen der Effektpigmente mit einem oder mehreren Lösemitteln. Diese 10 Mischung wird dann in eine Mischung eines oder mehrerer der obenbeschriebenen Bindemittel, ggf. unter Zusatz von weiteren organischen Lösemitteln, mittels eines Rührers oder Dissolvers eingerührt. Die Bindemittel werden bevorzugt in Form ihrer Lösungen in organischen Lösemitteln eingesetzt.

15 Die jeweiligen Mengenverhältnisse an Pigment, Bindemittel und Lösemittel richten sich dabei, wie dem Fachmann geläufig ist, nach dem Fließverhalten der Pigmentpaste und sind damit abhängig von dem jeweils verwendeten Pigment.

20 Einen weiteren erfindungswesentlichen Bestandteil des Mischsystems stellt die wasserhaltige Komponente B dar. Denkbar ist der Einsatz einer Komponente B, die nur entionisiertes Wasser enthält und somit nur zur Einstellung der Verarbeitungsviskosität bzw. des Verarbeitungsfestkörpers 25 der Basisfarben dient. Bevorzugt enthält die Komponente B jedoch mindestens ein rheologiesteuerndes Additiv. Ggf. kann die Komponente B noch weitere Hilfs- und Zusatzstoffe, ein oder mehrere wasserverdünnbare bzw. wasserdispergierbare Bindemittel und organische Lösemittel enthalten.

30 Als rheologiesteuerndes Additiv kommen vernetzte polymere Mikroteilchen, wie sie beispielsweise in der EP-A-38127 offenbart sind, und/oder andere übliche rheologische Additive zum Einsatz. So wirken als Verdicker beispielsweise anorganische Schichtsilikate, wie z.B.

- 5 Aluminium-Magnesium-Silikate, Natrium-Magnesium-Schichtsilikate und Natrium-Magnesium-Fluor-Lithium-Schichtsilikate des Montmorillonit-Typs, sowie synthetische Polymere mit ionischen und/oder assoziativ wirkenden Gruppen, wie Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylamid, Poly(meth)acrylsäure, Polyvinylpyrrolidon, Styrol-Maleinsäureanhydrid- oder
10 Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und ihre Derivate oder auch hydrophob modifizierte ethoxilierte Urethane oder Polyacrylate. Bevorzugt werden als Verdicker anorganische Schichtsilikate eingesetzt.

Bevorzugt wird das Natrium-Magnesium-Schichtsilikat
15 in Form einer wäßrigen Paste eingesetzt. Besonders bevorzugte Pasten enthalten entweder 3 Gew.-% Schichtsilikat sowie 3 Gew.-% Polypropylenglykol oder 2 Gew.-% Schichtsilikat und 0,6 Gew.-% Polypropylenglykol oder 2 Gew.-% Schichtsilikat und 2 Gew.-% anderer handelsüblicher oberflächenaktiver
20 Substanzen, wobei alle Prozentangaben auf das Gesamtgewicht der Paste bezogen sind. Diese wäßrigen Pasten des Verdickungsmittels sollten nur der Komponente B und nicht der Komponente A zugesetzt werden.

Für den Einsatz in der Komponente B geeignet sind die bereits bei der
25 Beschreibung der Komponente A aufgeführten wasserverdünnbaren bzw. wasserdispergierbaren Polyurethan-, Polyacrylat-, Polyester- und Aminoplastharze, so daß hier nur auf die Seiten 12 bis 20 der vorliegenden Beschreibung verwiesen wird. Im Unterschied zum Einsatz dieser Harze in der Komponente A können diese Bindemittel beim Einsatz in der
30 Komponente B nicht nur als organische Lösung sondern auch bevorzugt in einer wasserenthaltenden Form eingesetzt werden. Diese Überführung der Harze in die wäßrige Phase erfolgt beispielsweise durch Neutralisation der Trägergruppen (zur Anionen- oder Kationenbildung fähige Gruppen, wie zum

- 5 Beispiel Carboxylgruppen) und anschließendes Verdünnen mit Wasser, ggf. unter vorheriger teilweiser Entfernung des bei der Herstellung des Harzes eingesetzten organischen Lösemittels oder durch direkten Aufbau des Harzes in Gegenwart von Wasser. Wegen weiterer Einzelheiten sei auf die Literatur verwiesen, in denen die Herstellung der Harze beschrieben ist (vgl.
- 10 z.B. DE-OS 3210051, DE-OS 2624442, DE-OS 3739332, US-PS 4,719,132, EP-A-89497, US-PS 4,558,090, US-PS 4,489,135, EP-A-38127, DE-OS3628124, EP-A-158099, DE-OS2926584, EP-A-195931 und DE-OS3321180).
- Ferner sind als Bindemittel für die Komponente B auch wasserverdünnbare
- 15 bzw. wasserdispergierbare Polyurethanharze geeignet, die sich nicht in Form organischer Lösungen darstellen lassen. Dabei handelt es sich insbesondere um Polyurethanharze, bei denen das NCO-gruppenhaltige Präpolymer mit einem Polyamin als Modifizierungsmittel umgesetzt wurde.
- 20 Die Herstellung dieser Polyurethanharze erfolgt üblicherweise derart, daß das auf den Seiten 12 bis 18 der vorliegenden Anmeldung beschriebene NCO-Präpolymer zunächst wasserverdünbar bzw. wasserdispergierbar gemacht wird. Hierzu werden beispielsweise die anionischen Gruppen des NCO-Präpolymeren mit einem tertiären Amin mindestens teilweise
- 25 neutralisiert.

Die dadurch geschaffene Zunahme der Dispergierbarkeit in Wasser reicht für eine unendliche Verdünnbarkeit aus. Sie reicht auch aus, um das neutralisierte Polyurethan beständig zu dispergieren. Die noch vorhandenen Isocyanatgruppen werden mit dem Modifizierungsmittel umgesetzt. Diese Reaktion führt zu einer weiteren Verknüpfung und Erhöhung des Molekulargewichts. Als Modifizierungsmittel werden wasserlösliche Verbindungen bevorzugt, weil sie die Dispergierbarkeit des polymeren

- 5 Endproduktes in Wasser erhöhen. Geeignet sind organische Diamine, weil sie in der Regel die höchste Molmasse aufbauen, ohne das Harz zu gelieren. Voraussetzung hierfür ist jedoch, daß das Präpolymer vor der Kettenverlängerung in Wasser dispergiert wird oder in anderer ausreichender Verdünnung vorliegt.
- 10 Die Menge des Modifizierungsmittels wird von seiner Funktionalität und vom NCO-Gehalt des Präpolymeren bestimmt.

Die Anwesenheit von überschüssigem aktiven Wasserstoff, insbesondere in Form von primären Aminogruppen, kann zu Polymeren mit unerwünscht niedriger Molmasse führen. Die Kettenverlängerung kann wenigstens teilweise mit einem Polyamin erfolgen, das mindestens drei Aminogruppen mit einem reaktionsfähigen Wasserstoff aufweist. Dieser Polyamin-Typ kann in einer solchen Menge eingesetzt werden, daß nach der Verlängerung des Polymers nicht umgesetzte Aminstickstoffatome mit 1 oder 2 reaktionsfähigen Wasserstoffatomen vorliegen. Solche brauchbaren Polyamine sind Di-ethylentriamin, Triethylentetramin, Dipropylentriamin und Dibutylentriamin. Bevorzugte Polyamine sind die Alkyl- oder Cycloalkyltriamine, wie Diethylentriamin. Um ein Gelieren bei der Kettenverlängerung zu verhindern, können auch kleine Anteile von Monoaminen, wie Ethylhexylamin zugesetzt werden.

- Ferner sind als wasserverdünnbare bzw. wasserdispergierbare Bindemittel für die Komponente B auch die in der DE-OS3841540 beschriebenen wasserverdünnbaren Emulsionspolymere geeignet. Diese
- 30 Emulsionspolymere sind erhältlich, indem
 - a) in einer ersten Stufe 10 bis 90 Gewichtsteile eines ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus ethylenisch

5 ungesättigten Monomeren in wässriger Phase in Gegenwart eines oder mehrerer Emulgatoren und eines oder mehrerer radikalbildender Initiatoren polymerisiert werden, wobei das ethylenisch ungesättigte Monomer bzw. das Gemisch aus ethylenisch ungesättigten Monomeren so ausgewählt wird, daß in der ersten Stufe ein Polymer mit einer
10 Glasübergangstemperatur (T_{G1}) von + 30 bis + 110 °C erhalten wird und,
15 b) nachdem mindestens 80 Gew.-% des in der ersten Stufe eingesetzten ethylenisch ungesättigten Monomers bzw. Monomerengemisches umgesetzt worden sind, in einer zweiten Stufe 90 bis 10 Gewichtsteile eines ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart des in der ersten Stufe erhaltenen Polymers polymerisiert werden, wobei das in der zweiten Stufe eingesetzte Monomer bzw. das in der zweiten Stufe eingesetzte Gemisch aus ethylenisch ungesättigten Monomeren so ausgewählt wird, daß eine alleinige Polymerisation des in der zweiten Stufe eingesetzten Monomers bzw.
20 des in der zweiten Stufe eingesetzten Gemisches aus ethylenisch ungesättigten Monomeren zu einem Polymer mit einer Glasübergangstemperatur (T_{G2})
25 von - 60 bis + 20 °C führen würde, und wobei die Reaktionsbedingungen so gewählt werden, daß das erhaltene Emulsionspolymer eine zahlenmittlere Molmasse von 200.000 bis 2.000.000 aufweist und wobei das in der ersten Stufe eingesetzte ethylenisch ungesättigte Monomer bzw. Monomerengemisch und das in der zweiten Stufe eingesetzte ethylenisch ungesättigte Monomer bzw.
30 Monomerengemisch in Art und Menge so ausgewählt werden, daß das erhaltene Emulsionspolymer eine Hydroxylzahl von 2 bis 100

5 mgKOH/g, bevorzugt 10 bis 50 mgKOH/g, aufweist und die Differenz
TG₁ - TG₂ 10 bis 170 °C, vorzugsweise 80 bis 150 °C, beträgt.

10 Die erfindungsgemäß eingesetzten wasserverdünnbaren
Emulsionspolymere sind durch eine zweistufige
Emulsionspolymerisation in einem wäßrigen Medium in den bekannten
Apparaturen nach den bekannten Verfahren herstellbar.

15 Die Polymerisationstemperatur liegt im allgemeinen im Bereich von 20
bis 100 °C, vorzugsweise 40 bis 90 °C. Das Mengenverhältnis zwischen
den Monomeren und dem Wasser kann so ausgewählt werden, daß die
resultierende Dispersion einen Feststoffgehalt von 30 bis 60 Gew.-%,
vorzugsweise 35 bis 50 Gew.-%, aufweist.

20 In der ersten Stufe werden vorzugsweise ethylenisch ungesättigte Monomere
bzw. Gemische aus ethylenisch ungesättigten Monomeren eingesetzt, die im
wesentlichen frei von Hydroxyl- und Carboxylgruppen sind. "Im wesentlichen
frei" soll bedeuten, daß es bevorzugt ist, Monomere bzw.
Monomerengemische einzusetzen, die frei von Hydroxyl- und
Carboxylgruppen sind, daß die eingesetzten Monomere bzw.
25 Monomerengemische aber auch geringe Mengen (z. B. infolge von
Verunreinigungen) an Hydroxyl- und/oder Carboxylgruppen enthalten
können. Der Gehalt an Hydroxyl- und Carboxylgruppen sollte vorzugsweise
höchstens so hoch sein, daß ein aus dem in der ersten Stufe eingesetzten
Monomer bzw. Monomerengemisch hergestelltes Polymer eine OH-Zahl von
30 höchstens 5 mgKOH/g und eine Säurezahl von höchstens 3 mgKOH/g
aufweist.

Das erfindungsgemäß eingesetzte Emulsionspolymer
sollte eine zahlenmittlere Molmasse (Bestimmung:

- 5 gelpermeationschromatographisch mit Polystyrol als Standard) von 200.000 bis 2.000.000, vorzugsweise von 300.000 bis 1.500.000 sowie überlicherweise Säurezahlen von unter 100 mg KOH/g und OH-Zahlen von 2 bis 100 mg KOH/g aufweisen. Enthält das Emulsionspolymer dabei keine oder nur sehr wenige Säuregruppen (Säurezahl etwa unterhalb von 3
10 mg KOH/g), so ist es vorteilhaft, der Beschichtungszusammensetzung ein carboxylgruppenhaltiges Harz, beispielsweise ein carboxylgruppenhaltiges Polyurethan-, Polyester- oder Polyacrylatharz zuzusetzen. Die Mengen des carboxylgruppenhaltigen Harzes sind dabei so zu wählen, daß die Säurezahl der Mischung aus Emulsionspolymer und carboxylgruppenhaltigem Harz
15 größer gleich 10 mg KOH/g ist.

Dem Fachmann ist bekannt, wie er die Reaktionsbedingungen während der Emulsionspolymerisation zu wählen hat, damit er Emulsionspolymere erhält, die die oben angegebenen zahlenmittleren Molmassen aufweisen (vgl. z. B.
20 Chemie, Physik und Technologie der Kunststoffe in Einzeldarstellungen, Dispersionen synthetischer Hochpolymerer, Teil 1 von F. Hölscher, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1969). Die Herstellung dieser wasserverdünnbaren Emulsionspolymeren ist ausführlich in der DE-OS 3841540 auf den Seiten 2 bis 5 beschrieben, so daß hier wegen
25 weiter Einzelheiten nur auf diese DE-OS 3841540 verwiesen wird.

Die Komponente B kann außerdem ggf. noch ein oder mehrere organische Lösemittel sowie ggf. noch weitere übliche Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten. Beispiele für geeignete organische Lösemittel sind die bereits bei der
30 Beschreibung der Komponente A aufgeführten Lösemittel. Der Gehalt an organischem Lösemittel beträgt überlicherweise 0 bis 3 Gew.- %, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente B. Beispiele für geeignete Hilfs- und Zusatzstoffe sind ebenfalls die bei der Beschreibung der

- 5 Komponente A genannten Additive. Die Einsatzmenge dieser Additive beträgt üblicherweise 0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente B.
Falls die Komponente B Bindemittel enthält, werden als Bindemittel bevorzugt wasserverdünnbare bzw. wasserdispergierbare
10 Polyurethanharze und/oder Aminoplastharze oder Polyacrylatharze eingesetzt.

Das erfindungsgemäße Mischsystem zur Herstellung wäßriger Überzugsmittel mit genau festgelegter Tönung besteht aus verschiedenen
15 pigmenthaltigen Basisfarben (Komponente A) und mindestens einer wasserenthaltenden Komponente B. Je nach gewünschtem Farnton des wäßrigen Überzugsmittels werden dann zur Herstellung des wäßrigen Überzugsmittels eine oder mehrere Basisfarben des Mischsystems mit mindestens einer wasserenthaltenden Komponente B direkt vor der
20 Applikation des wäßrigen Überzugsmittels gemischt. Typische Mischsysteme bestehen aus 15 bis 60, bevorzugt 20 bis 40, verschiedenen Basisfarben und aus 1 bis 5, bevorzugt 1 bis 3, verschiedenen Komponenten B.

Bezüglich der Beschreibung üblicher Mischmaschinen für die Bevorratung und Lagerung der Basisfarben und Mischungen wird nur
25 auf die Literatur verwiesen, wie z. B. das Glasurit-Handbuch, 11. Auflage, Kurt R., Vincentz-Verlag, Hannover 1984, Seiten 544 bis 547.

Bevorzugte erfindungsgemäße Mischsysteme werden erhalten, wenn als
30 Komponente A Basisfarben eingesetzt werden, die

Aa) 0,5 bis 70 Gew.-% mindestens eines Effektpigments und/oder mindestens eines farbgebenden Pigments,

5

Ab) 10 bis 80 Gew.-% mindestens eines wasserverdünnbaren oder wasserdispergierbaren Bindemittels und

Ac) mindestens ein organisches Lösemittel enthalten,

10

wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten Aa bis Ac jeweils 100 Gew.-% beträgt.

Außerdem können die Basisfarben noch 0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das
15 Gesamtgewicht der Komponente A, übliche Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten.
Besonders bevorzugt wird das Mischsystem aus Basisfarben, die nur Effektpigmente enthalten und Basisfarben, die nur fargebende Pigmente enthalten, aufgebaut.

20 Besonders bevorzugte Basisfarben (Komponente A) auf der Basis von Effektpigmenten enthalten

Aa) 0,5 bis 50 Gew.-% mindestens eines Effektpigments,

25 Ab) 20 bis 80 Gew.-% mindestens eines wasserverdünnbaren oder wasserdispergierbaren Bindemittels und

Ac) mindestens ein organisches Lösemittel, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten Aa bis
30 Ac jeweils 100 Gew.-% beträgt.

Besonders bevorzugte Basisfarben (Komponente A) auf der Basis anorganischer fargebender Pigmente enthalten

5

Aa) 1 bis 70 Gew.-% mindestens eines anorganischen farbgebenden Pigments,

10 Ab) 10 bis 80 Gew.-% mindestens eines wasserverdünnbaren oder wasserdispergierbaren Bindemittels und

15 Ac) mindestens ein organisches Lösemittel, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten Aa bis Ac jeweils 100 Gew.-% beträgt.

In jedem Fall enthält die Komponente A als weiteren Bestandteil Wasser in einer Menge von wenigstens 5 Gew.% und weniger als 20 Gew.%, vorzugsweise 6 bis 19 Gew.%, höchst bevorzugt 8 bis 16 Gew.%.

20 Besonders bevorzugte Basisfarben (Komponente A) auf der Basis organischer farbgebender Pigmente enthalten

25 Aa) 1 bis 30 Gew.-% mindestens eines organischen farbgebenden Pigments,

Ab) 10 bis 80 Gew.-% mindestens eines wasserverdünnbaren oder wasserdispergierbaren Bindemittels und

30 Ac) mindestens ein organisches Lösemittel, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten Aa bis Ac jeweils 100 Gew.-% beträgt.

- 5 Selbstverständlich können auch Basisfarben als Komponente A eingesetzt werden, die eine Kombination aus mindestens einem organischen farbgebenden und mindestens einem anorganischen farbgebenden Pigment enthalten.
- 10 Als Komponente B werden bevorzugt Mischungen eingesetzt, die
- Ba) 60 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 80 bis 97 Gew.-%, Wasser,
- Bb) 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 5 Gew.-%, mindestens eines rheologiesteuern Additivs, wobei diese Menge auf das Gewicht des reinen Additivs ohne Lösemittelanteil bezogen ist und
- Bc) ggf. mindestens ein wasserverdünntbares oder wasserdispersierbares Bindemittel
- 20 enthalten, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten Ba bis Bc jeweils 100 Gew.-% beträgt.
- 25 Die verschiedenen Basisfarben A werden zur Herstellung der wäßrigen Überzugsmittel in einem solchen Verhältnis gemischt, daß der gewünschte Farbton resultiert. Das Mischungsverhältnis der Komponente A mit der oder den verschiedenen Komponenten B wird durch die Forderung bestimmt, daß das resultierende Überzugsmittel unabhängig vom Farbton die gewünschte Viskosität, den gewünschten Festkörpergehalt und den gewünschten Gehalt an organischen Lösemitteln usw. aufweist.

Der Festkörpergehalt (Menge an eingesetztem festen Bindemittel plus Menge an eingesetztem Pigment) sowie der Gehalt an organischem

5 Lösemittel u.ä. variiert mit dem Verwendungszweck der wäßrigen Überzugsmittel. Im Bereich der Autoreparaturlacke liegt der Festkörpergehalt für Metalliclacke bevorzugt bei 7 bis 25 Gew.-% und für unifarbie Lacke bevorzugt bei 10 bis 45 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der wäßrigen Überzugsmittel.

10

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Mischsystems ist ein Mischsystem, bei dem alle Basisfarben das gleiche bzw. im Falle einer Bindemittelmischung die gleichen Bindemittel enthalten. Besonders bevorzugt weisen alle Basisfarben des Mischsystems das gleiche Verhältnis der Menge an eingesetztem festen Bindemittel (d.h. ohne Lösemittel) zu der Menge an eingesetztem organischen Lösemittel auf.

15 Dies gewährleistet, daß - unabhängig vom gewünschten Farbton und somit unabhängig vom Mischungsverhältnis der verschiedenen Basisfarben - die resultierende Mischung der verschiedenen Basisfarben stets das gleiche Bindemittel:Lösemittel-Verhältnis hat und damit unabhängig vom Farbton ein etwa gleichbleibendes Abdunstverhalten (Trocknung) sowie eine ähnliche 20 Rheologie zeigt. Dieses konstante Bindemittel:Lösemittel-Verhältnis in allen Basisfarben gewährleistet außerdem, daß auch ggf. das Verhältnis Bindemittel (gelöst):Bindemittel (dispergiert) im fertigen wäßrigen Lack 25 konstant ist, sofern die Komponente B Bindemittel enthält.

Wird in den Basisfarben jeweils eine Mischung verschiedener Bindemittel eingesetzt, so sollte auch das Mischungsverhältnis der verschiedenen Bindemittel untereinander in den einzelnen Basisfarben bevorzugt jeweils 30 konstant sein, um so nach Mischung mit der Komponente B wiederum konstante Mischungsverhältnisse hinsichtlich der Bindemittel unabhängig vom Farbton zu erzielen. Wird in der Komponente B eine Mischung der Bindemittel eingesetzt, die auch in der Komponente A verwendet werden, so

- 5 sollte auch in der Komponente B das Mischungsverhältnis der verschiedenen Bindemittel untereinander bevorzugt gleich dem Mischungsverhältnis dieser Bindemittel in der Komponente A sein.

Besonders bevorzugte Mischsysteme werden erhalten, wenn die Basisfarben A als Bindemittel wasserverdünnbare
10 Polyurethanharze und ggf. Aminoplastharz und die Komponente B als Bindemittel Polyurethanharze enthält. Die unter Verwendung des erfindungsgemäßen Mischsystems hergestellten wäßrigen Überzugsmittel können auf die verschiedensten Substrate, wie z. B. Metall, Holz, Kunststoff oder Papier aufgebracht werden. Insbesondere eignen sich die mittels des
15 erfindungsgemäßen Mischsystems hergestellten wäßrigen Überzugsmittel für die Reparatlackierung von Schadstellen, insbesondere für die Autoreparatlackierung. Die Überzugsmittel werden in diesem Fall direkt nach ihrer Herstellung durch Mischen der Komponenten A und B auf die entsprechend vorbereitete Schadstelle (z. B. durch Spachteln und Füllern)
20 mittels üblicher Methoden, insbesondere Spritzen, aufgebracht. Bevorzugt werden die unter Verwendung des erfindungsgemäßen Mischsystems hergestellten wäßrigen Überzugsmittel zur Erzeugung einer Basisschicht eingesetzt.

Nach Antrocknung der so hergestellten Basisschicht
25 bei Raumtemperatur oder durch forcierte Trocknung (z.B. 10 min. bei 60°C, 80 °C oder IR-Trocknung) wird eine geeignete transparente Deckbeschichtzungszusammensetzung aufgebracht. Als Decklack geeignet sind sowohl organisch gelöste als auch wäßrige 1- oder 2-Komponenten-Klarlacke sowie Pulverklarlacke. Häufig eingesetzt werden
30 2-Komponenten-Klarlacke auf Basis eines hydroxylgruppenhaltigen Acrylatcopolymersates und eines Polyisocyanates. Derartige Klarlacke sind beispielsweise in den Patentanmeldungen DE 34 12 534, DE 36 09 519, DE 37 31 652 und DE 38 23 005 beschrieben. Geeignete

- 5 1-Komponenten-Klarlacke, beispielsweise auf Basis eines hydroxylgruppenhaltigen Bindemittels und eines Aminoharzhärters sind ebenfalls bekannt und beispielsweise im Kittel, Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen, Band IV; Verlag W.A. Colomb in der H. Heeremann GmbH, Berlin-Oberschondorf 1976 beschrieben. Selbstverständlich sind aber auch
10 alle anderen, hier nicht explizit genannten Klarlacke geeignet.

Nach einer ggf. erforderlichen Abluftzeit von etwa 5 Minuten wird dann die Basisschicht zusammen mit der Deckschicht getrocknet. Bei Verwendung von 2-Komponenten-Klarlacken erfolgt die Trocknung i.a. bei Temperaturen
15 von unter 100 °C, bevorzugt von unter 80 °C. Die Trockenfilmschichtdicken der Basisschicht liegen i. a. zwischen 5 und 25 µm, die der Deckschicht i.a. zwischen 30 und 70 µm.

Bei Verwendung von 1-Komponenten-Klarlacken wird die Basisschicht
20 zusammen mit der Deckschicht bei erhöhten Temperaturen, z.B. ca. 120°C, getrocknet. Die Trockenfilmschichtdicken der Deckschicht liegen hier i.a. zwischen 30 und 50 µm.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert. Alle Angaben über Teile und Prozente stellen dabei
25 Gewichtsangaben dar, falls nicht ausdrücklich etwas anderes vermerkt ist.

5

Patentansprüche:

1. Mischsystem zur Herstellung von wasserverdünnbaren Überzugsmitteln mit genau festgelegter Tönung aus verschiedenen Basisfarben wobei das Mischsystem
 - 10 A) verschiedene Basisfarben A, die Wasser enthalten
 - 15 Aa) 0,5 bis 70 Gew.-% mindestens eines farb- und/oder effektgebenden Pigments,
 - Ab) 10 bis 80 Gew.-% mindestens eines wasserverdünnbaren oder wasserdispergierbaren Bindemittels, das sich in Form organischer Lösungen darstellen läßt, und
 - Ac) ein oder mehrere organische Lösemittel sowie ggfs. Hilfs- und Zusatzstoffe
 - 20 enthalten, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten Aa) bis Ac) jeweils 100 Gew.-% beträgt und
 - 25 B) mindestens eine wasserenthaltende, pigmentfreie Komponente B enthält, die mindestens ein rheologiesteuerndes Additiv sowie ggf. mindestens ein wasserverdünnbares oder wasserdispergierbares Bindemittel, und ggf. weiteren Hilfs- und Zusatzstoffe enthält,
 - 30 dadurch gekennzeichnet, daß der Wassergehalt der Komponente A wenigstens 5 % und weniger als 20 % beträgt.

- 5 2. Mischsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisfarben A als Bindemittel mindestens ein Polyurethanharz und/oder Aminoplastharz enthalten und/oder daß die Komponente B als Bindemittel mindestens ein Polyurethanharz und/oder Aminoplastharz oder Polyacrylatharz enthält.

10 3. Mischsystem nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisfarben A als Bindemittel mindestens ein Polyurethanharz und/oder Aminoplastharz enthalten und/oder daß die Komponente B als Bindemittel mindestens ein Polyurethanharz und/oder Aminoplastharz oder Polyacrylatharz enthält.

15 4. Mischsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die verschiedenen Basisfarben A jeweils

0 Aa) 0,5 bis 70 Gew.- % mindestens eines farb- und/oder effektgebenden Pigments,

0 Ab) 10 bis 80 Gew.-% mindestens eines wasserverdünnbaren oder wasserdispergierbaren Bindemittels und

0 Ac) mindestens ein organisches Lösemittel sowie ggf. Hilfs- und Zusatzstoffe

enthalten, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten Aa bis Ac jeweils 100 Gew.-% beträgt.

- 5 5. Mischsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischsystem
- A1) mindestens eine Effektpigmente enthaltende Basisfarbe,
- 10 A2) mindestens eine anorganische Farbpigmente enthaltende Basisfarbe und/oder
- A3) mindestens eine organische Farbpigmente enthaltende Basisfarbe
- 15 enthält.
6. Mischsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die verschiedenen Basisfarben A das gleiche Bindemittel oder bei Bindemittelmischungen die gleichen Bindemittel im gleichen Mischungsverhältnis zueinander enthalten.
7. Mischsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die verschiedenen Basisfarben A das gleiche Verhältnis von festem Bindemittel zu organischem Lösungsmittel aufweisen und/oder daß das Verhältnis von festem Bindemittel zu Lösemittel im fertigen wäßrigen Überzugsmittel konstant ist.
8. Verfahren zur Herstellung von wasserverdünnbaren Überzugsmitteln mit genau festgelegter Tönung, bei dem verschiedene Basisfarben eines Mischsystems getrennt hergestellt und gelagert werden und erst kurz vor der Applikation des Überzugsmittels gemischt werden, dadurch gekennzeichnet, daß ein Mischsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 7 eingesetzt wird und die wasserverdünnbaren

- 5 Überzugsmittel durch Mischen mindestens einer Basisfarbe A und
mindestens einer Komponente B des Mischsystems hergestellt
werden.
9. Verwendung des Mischsystems nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur
10 Herstellung von Wasserbasislacken für die Beschichtung von
Automobilkarossen und/oder Kunststoffteilen.
10. Verwendung des Mischsystems nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur
Herstellung von wäßrigen Überzugsmitteln für die Reparatlackierung.